

JP57047301

Publication Title:

PREPARATION OF HYDROXYALKYLATED STARCH OR DEXTRIN

Abstract:

PURPOSE:To obtain the titled compound useful as a viscosity increasing agent, etc. with suppressed side reactions, without requiring the solvent removal, by adjusting the amount of water in a starch, etc., adding an organic solvent to the starch, and reacting a solid caustic alkali and an alkylene oxide with the starch in a small-sized reactor sufficiently.

CONSTITUTION:The amount of water in 100pts.wt. starch or dextrin is adjusted to 3-20pts.wt. including the amount of water initially present therein, and 3-40pts.wt. organic solvent, e.g. ethanol, and 3-10pts.wt. solid caustic alkali, e.g. caustic soda, are added to the adjusted starch or dextrin. An alkylene oxide, e.g. propylene oxide is then added to the resultant mixture and reacted with the starch or dextrin with stirring to afford the aimed compound.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-47301

⑬ Int. Cl.³
C 08 B 37/16
31/00

識別記号

庁内整理番号
6755-4C
6755-4C

⑭ 公開 昭和57年(1982)3月18日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ ヒドロキシアルキル化澱粉又はデキストリン
の製造方法

⑯ 特 願 昭55-123360
⑰ 出 願 昭55(1980)9月4日
⑱ 発 明 者 笹野鉄夫

豊中市刀根山1丁目4番7号
⑲ 発 明 者 小室昌也
川西市萩原台西1丁目313
⑳ 出 願 人 敷島紡績株式会社
大阪市東区備後町3丁目35番地
㉑ 代 理 人 弁理士 酒井正美

明 細 書

〔発明の名称〕

ヒドロキシアルキル化澱粉又はデキストリンの
製造方法

〔特許請求の範囲〕

1. 100重量部の澱粉又はデキストリンに対し、
その中に初めから含まれる水分も含めて、水の
量を8ないし20重量部に調節するとともに、
3ないし40重量部の有機溶媒を加え、3ない
し10重量部の苛性アルカリを固体状に加え、
またこれにアルキレンオキサイドを加え、攪拌
を続けて、アルキレンオキサイドを澱粉又はデ
キストリンに反応させることを特徴とする、ヒ
ドロキシアルキル化された澱粉若しくはデキス
トリンの製造方法。
2. 有機溶媒がメタノール、エタノール又はプロ
パノールである、特許請求の範囲第1項に記載
する方法。

3. 苛性アルカリが苛性ソーダ又は苛性カリであ
る、特許請求の範囲第1項又は第2項に記載す
る方法。

〔発明の詳細な説明〕

この発明は、澱粉又はデキストリンから、ヒド
ロキシアルキル化澱粉若しくはデキストリンを製
造する方法に関するものである。

澱粉は、一般に、これに水を加えて加熱すると、
澱粉粒が膨潤または溶解して糊化する。しかし、
デキストリンの水溶液は、ゲル化し易く、僅かに
温度が低下しただけでゲルとなる。しかも、一旦
ゲルになると、これを再加熱しても容易にもとの
ゾルに戻らない。そこで、澱粉及びデキストリン
を水に溶解しやすくするとともに、得られた水溶
液を安定にしようとする試みがなされた。澱粉及
びデキストリンにアルキレンオキサイドを反応さ
せてヒドロキシアルキル化するのは、水に溶解し
た糊液の耐老化性を改良した澱粉及びデキストリ

ンの誘導体を得るためである。こうして得られたヒドロキシアルキル化澱粉及びデキストリンは、澱粉及びデキストリンの良好な特性を保持しながら冷水で糊化し、かつその糊液が老化しにくいという特性を持っている。従つて、ヒドロキシアルキル化澱粉又はデキストリンは、乳化用増粘剤、染色用糊剤、繊維用仕上糊、サイジング剤などとして広く利用されている。

澱粉又はデキストリン（以下、両者を総称して澱粉類という）にアルキレンオキサイドを反応させて、グラニユール状を保持したままの冷水に可溶なヒドロキシアルキル化澱粉、又はヒドロキシアルキル化デキストリン（以下、両者を総称して誘導体という）を作るには、2つの方法が知られている。その1つは、有機溶媒法であり、他の1つは乾式法である。有機溶媒法は、溶媒として主に有機溶媒を用いる方法であつて、澱粉類を有機溶媒中に分散してスラリーとし、スラリー状で反

応を行わせる方法である。乾式法は、溶媒を全く用いないか、又は用いたとしても極めて少量用いるだけで、粉末状で反応させるという方法である。

有機溶媒法は、例えば米国特許第2,845,417号明細書に記載されている。この方法は、苛性ソーダを触媒とし、エタノールを溶媒として使用し、スラリー状で反応を行なわせる方法である。従つて、比較的大量の有機溶媒が必要とされる。このために、大型の反応容器が必要とされ、また反応後に溶媒の回収及び乾燥が必要とされ、さらに副反応も起り易く、反応効率は30ないし40%にとどまる。従つて、有機溶媒法によつては、安価に誘導体を製造することができない。

他方、乾式法は、特開昭53-39386号公報に記載されている。この方法は、有機アミンを触媒とし、溶媒を用いないで反応を進めるから、小型の反応装置で足り、また反応後に溶媒の除去に手数を要しないし、さらに反応効率が高いとい

う利点を持っている。しかし、反面、乾式法は、ヒドロキシアルキル基による置換度の高いものを得難いという欠点を持つことがわかつた。すなわち、置換度が0.5以上の誘導体を得ようとするとき、副反応が起り易くなり、反応効率が低下するという欠点が強調された。

そこで、澱粉類を材料とし、グラニユール状を保持したまま、冷水可溶性であり、しかも高置換度の誘導体が容易に得られるようにすべく、新しい方法の開発が必要とされた。この発明は、この必要に応じて生れたものである。

この発明者は、澱粉とアルキレンオキサイドとの反応を粉末状で進行させようと企図し、上述の有機溶媒法において、有機溶媒の使用量を少なくすることを試みた。具体的には、苛性ソーダの均一分散を計るために、苛性ソーダをまず少量の水に溶解して苛性ソーダの水溶液を作り、この水溶液に少量のエタノールを加えて混合溶液を作り、こ

の混合溶液の少量を澱粉に加えて、まず澱粉を膨潤させた。その後、これにアルキレンオキサイドを加えて、澱粉にヒドロキシアルキル化反応を試みた。ところが、この方法では、澱粉が部分的に糊化を起し、一律に反応させることができなかった。これは、有機溶媒に対する苛性ソーダの溶解度が小さいので、反応を円滑に進めるためには、どうしても大量の有機溶媒が必要とされる、という関係に基づくものと推定された。何れにしても、有機溶媒法において、有機溶媒の使用量を減じて乾式法に近づけることは、好結果をもたらすものでないことがわかつた。

次いで、この発明者は、苛性ソーダを固体のまま澱粉に加えて、少量の水と少量の有機溶媒との存在下によく攪拌したのち、これにアルキレンオキサイドを加え、殆んど乾燥した粉末状態で反応を進行させることを試みた。従来の常識に従えば、苛性ソーダを固体のまま加え、これに少量の水と

有機溶媒とを加えたのでは、澱粉が局部的に糊化し、不均一な懸濁体しか得られないと考えられた。ところが、予想に反して、反応が均一に進行し、攪拌度の高い冷水に可溶性懸濁体が得られることを見出した。このような発見を動機として、さらに実験を重ねた結果、反応を乾式で行うためには、苛性アルカリを固体状態として加えることのほか、苛性アルカリの量を澱粉類100重量部に対して、3ないし10重量部とすべきことがわかった。また、水は、本来澱粉類中に必ず含まれているから、加えなくてもよいが、加えるとすれば、澱粉類中に初めから含まれている水分も含めて、澱粉類100重量部に対して3ないし20重量部とすべきことがわかった。さらに、有機溶媒は、澱粉類100重量部に対して3ないし40重量部とすべきことがわかった。この発明は、これらの知見に基づいて生れたものである。

この発明は、100重量部の澱粉類に対し、そ

れる。固体状態とは、溶液になつていない状態のものを云う。従つて、苛性アルカリは水を吸収したものであつてもよく、水を吸収してなお固体状態にとどまつているものであつてもよく、さらに苛性アルカリをよく溶解しない有機溶媒中に苛性アルカリが固体のまま沈降している不溶解の混合物であつてもよい。

加える苛性アルカリの量は、澱粉類100重量部に対して3ないし10重量部の範囲内とする。その理由は、苛性アルカリが3重量部より少くても、この反応が乾式で行われるため、苛性アルカリの移動が速やかに行われなくなり、そのために反応が不均一となるからである。また、10重量部より多くなると、澱粉類が局部的に糊化して、矢張り反応を不均一にするからである。

この発明方法が固体状態の苛性アルカリを用いることは、前述のように意外な結果をもたらすことになるが、その理由は次のように考えられる。

の中に初めから含まれている水分も含めて、水の量を3ないし20重量部に調節するとともに3ないし40重量部の有機溶媒を加え、さらに3ないし10重量部の苛性アルカリを固体状に加え、またこれにアルキレンオキシドを加え、攪拌を続けて、アルキレンオキシドを澱粉又はデキストリンに反応させることを特徴とする、ビドロキシアルキル化された澱粉若しくはデキストリンの製造方法に関するものである。

この発明方法で用いられる澱粉類は、澱粉及びその分解生成物たるデキストリンである。何れも1ないし100ミクロン程度の大きさのグラニューールを持つたものである。澱粉中には、とうもろこし澱粉、馬鈴薯澱粉、小麦粉澱粉のような各種のものが含まれている。

この発明方法では、苛性アルカリが固体状態で澱粉に加えられることが必要とされる。苛性アルカリとしては、苛性ソーダ及び苛性カリが用いら

る。溶液となつた苛性アルカリが澱粉類に接触すると、接触部分ではその系が少量の澱粉類に大量の苛性アルカリ溶液を加えたと同じ状態になり、接触しなかつた部分との間に不均一が生ずる。その結果、澱粉類がその接触部分だけで膨潤し、接触しなかつた部分は膨潤しないために反応が不均一となる。ところが、固体状態であれば、苛性アルカリが澱粉類表面に接触しても、澱粉類が部分的に膨潤しないで、系内に含まれている水及び有機溶媒に溶解した後アルカリ付加物を形成する。そして、反応系を攪拌することにより、苛性アルカリは澱粉類に振りつけられ、粉碎されて微粉末となり、系内に含まれている僅かな水により、アルカリ付加物を次々と形成し、これによつて反応が進行する。かくして、反応を均一に行わせ得るものと考えられる。

この発明方法を実施するには、有機溶媒は必ずこれを添加することを必要とされる。その量は、

澱粉類100重量部に対し、3ないし40重量部の範囲内である。そのうちでも好ましいのは、10ないし20である。有機溶媒としては、水と相溶性のあるもの、とくに低級アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノールが好適である。そのほか、ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等を用いることができる。有機溶媒としては、澱粉類を湿らせるとともに、苛性アルカリを傷かに溶解させる作用をもつものが適している。有機溶媒の量を上記範囲内に限定した理由は、3重量部未満では澱粉類の表面にアルカリ付加物が一般に生成されなくなるからであり、逆に、40重量部を越えると、澱粉類を局部的に糊化したり、スラリー化したりして、系全体を僅かに湿つた状態とは違つた状態にするからである。

この発明方法では、そのほかに水が用いられる。水は、澱粉類の表面上で苛性アルカリ付加物が生

成されるに必要な最小限度の量にとどめる。それは水が多くなると、澱粉類が局部的に糊化し、そのために副反応を起し易くなり、また僅かに湿つた状態で反応を進行させ得なくなるからである。また、水は原料として用いられる澱粉類の中に少なくとも数％は必ず含まれているから、ことさらに加える必要がない。従つて、水は加えない場合もある。かくして、水は澱粉類に初めから含まれている水分も含めて、澱粉類100重量部に対して3ないし20重量部の範囲内に調節される。具体的に云えば、澱粉類に僅かしか水分が含まれていないときには水が加えられ、澱粉類が多量の水分を含むときは乾燥して、水分量が澱粉100重量部に対し3ないし20重量部に調節される。

この発明方法では、反応容器として攪拌機構を持つた密封可能な容器を用いる。この容器内にまず澱粉を入れ、次いで苛性アルカリ、有機溶媒及び必要により水を加える。苛性アルカリと有機溶

媒と水とを加える順序には格別限定がないが、苛性アルカリを固体状態で加える関係では、苛性アルカリと水とを同時に加えることを避け、まず有機溶媒と必要により水を加えてのち、よく攪拌してから苛性アルカリを加えるのが好ましい。これらの材料を入れたあとで、または水と有機溶媒とを入れる前に、容器内を一旦減圧にして容器内の空気をある程度排除する。減圧は100mmHg程度でよい。その後これにアルキレンオキサイドを加えて反応を行わせる。また、反応容器としては、加熱冷却が外から自在にできるように、底をジャケット構造にしておくことが望ましい。なお、アルキレンオキサイドを導入するまでの工程は、これを開放型の容器内で行うこともできる。

アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等を用いることができる。その添加量は、導入しようとするヒドロキシアルキル基の程度によ

つて異なるが、通常澱粉類100重量部に対し15ないし50重量部の範囲内とする。

この発明方法では、アルキレンオキサイドを加えたのち、澱粉類を40ないし70℃に維持する。このために必要とあれば、反応容器を外から加熱する。このような温度に維持する理由は、40℃以下では反応速度が遅くて反応完了までに長時間を要するので不利だからであり、逆に70℃以上では澱粉類が局部的に糊化し、粉末状態で反応を進められなくなるからである。澱粉類がアルキレンオキサイドと反応し始めると、その反応が発熱反応であるために発熱するから、逆に外から冷却しなければならないことになる。

この発明方法では、反応の終了を系内圧力の低下で知る。すなわち、反応はアルキレンオキサイドの沸点以上の温度で行われるから、ヒドロキシアルキル化反応が始まるまでは系内の圧力が高く、反応の進行とともにアルキレンオキサイドが消費

されるので、系内の圧力が低下する。そこで、系内の圧力が低下して一定となつた時、反応が終了したものと見做すことができる。

反応終了後、得られた誘導体に酸例えば酢酸を加えて、苛性アルカリを中和する。その後、加えた有機溶媒又は水を除くために、減圧乾燥して製品を得る。

この発明方法によれば、少量の溶媒を用い、その量の水と合わせても澱粉類100重量部に対し40重量部以下で、しかも溶媒中の半分が有機溶媒であるから、澱粉を僅かに湿つた状態のままヒドロキシアルキル化を行うことができる。その結果、この発明方法によれば大きな容量の反応容器を必要とせず、攪拌が容易で、しかも副反応を抑制して、効率よく反応を行わせることができる。また、この発明方法によれば、ヒドロキシアルキル基の置換度を任意に調節でき、従つて大きくすることができる。さらに、反応終了後には、溶媒

却し、酢酸で中和し、30分間減圧乾燥して製品とした。

こうして得られた製品は、ヒドロキシプロピル基による置換度が0.53であり、製品として良好なものであつた。また、反応効率は61%であつて、良好と認めた。

実施例 2

ボールミルに馬鈴薯澱粉（水分率16%）1000gを加えたのち、これに固体状態の苛性ソーダ80gとエタノール150gとを別々に加え、その後1時間攪拌した。この混合物を密閉できる容器に移し、容器内の圧力が100mmHgになるまで減圧脱気した。次いでバルブを開いてプロピレンオキサイド270gを注入し、50℃に昇温させて、8時間攪拌を続けた。この間、反応容器内の温度を50℃に保持した。その後冷却し、酢酸で中和し、30分間減圧乾燥して製品とした。

こうして得られた製品は、ヒドロキシプロピル

の除去が容易である等、数多くの利点をもたらされる。その上に、この発明方法によつて得られた製品は、従来品に優るとも劣らぬ良好な品質を持ち、従来品の在来の用途にそのまま向けることができる。従つて、この発明方法は実用上の価値が高い。

次に実施例を挙げて、この発明方法の詳細を説明する。

実施例 1

V型ブレンダーにとうもろこし澱粉（水分率18.5%）1000gを加えたのち、固体状態の苛性ソーダ50gとメタノール100gとを別々に加え、その後30分間よく攪拌した。この混合物を密閉できる容器に移し、容器内の圧力が100mmHgになるまで減圧脱気した。次いで、バルブを開いてプロピレンオキサイド270gを注入し、60℃まで昇温させて5時間攪拌した。この間、反応容器内の温度を60℃に保持した。その後冷

基による置換度が0.50であり、製品として良好であつた。また、反応効率は56%であつて、良好と認めた。

実施例 3

密閉できる容器にタピオカ澱粉（水分率14%）1000gを加えた後、固体状態の苛性ソーダ60gとメタノール150gとを同時に加え、その後1時間攪拌した。次いで、容器内の圧力が100mmHgになるまで減圧脱気したのち、バルブを開いてプロピレンオキサイド270gを注入し、50℃に昇温させて、8時間攪拌を続けた。この間、反応容器内の温度を50℃に保持した。その後冷却し、酢酸で中和し、30分間減圧乾燥して製品を得た。

こうして得られた製品は、ヒドロキシプロピル基による置換度が0.58であり、製品として良好なものであつた。また、反応効率は60%であつて、良好と認められた。

手続補正書

昭和55年11月18日



特許庁 長 官 殿

1. 事件の表示

昭和55年 特 許 願第 128860 号

2. 発明の名称

ヒドロキシアルキル化澱粉又はデキストリンの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区備後町8丁目8番地

敷島紡績株式会社



4. 代理人

〒530 大阪市北区芝田2丁目3番19号 東洋ビル

(6184) 弁理士 酒 井 正 美

5. 補正命令の日付

自 発 補 正

比較例 1

この比較例では、水をこの発明方法の上限に近づけるとともに、エタノールの量を上限量よりも適かに多くして、スラリー状態で反応を行つた。

具体的には、密閉できる容器にとりもろこし澱粉(水分率18.5%)1000gを入れ、これに苛性ソーダ80gと水60gとエタノール800gとを加えて、30分間攪拌した。次いで、容器内の圧力が100mmHgになるまで減圧脱気したら、バルブを開けてプロピレンオキサイド270gを注入し、40℃に昇温させて、24時間攪拌を続け、この間容器内の温度を40℃に保持した。その後冷却し、酢酸で中和し、溶媒を分別し、その後2時間減圧乾燥して製品とした。

こうして得られた製品は、ヒドロキシプロピル基による置換度が0.81であり、置換度の低いことを認めた。また、反応効率は86%であつて低いものであつた。

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書第15頁10行に、

「40重量部以下で」

とあるを、

「60重量部以下で」

と訂正する。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.